



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01M 4/66, 10/40</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/42669</p> <p>(43) 国際公開日 2000年7月20日(20.07.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00125</p> <p>(22) 国際出願日 1999年1月14日(14.01.99)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 富士通株式会社(FUJITSU LIMITED)[JP/JP] 〒211-8588 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 堤 正巳(TSUTSUMI, Masami)[JP/JP] 堀内博志(HORIUCHI, Hiroshi)[JP/JP] 吉田賢介(YOSHIDA, Kensuke)[JP/JP] 山本 保(YAMAMOTO, Tamotsu)[JP/JP] 宮下 勉(MIYASHITA, Tsutomu)[JP/JP] 〒211-8588 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 吉田 稔, 外(YOSHIDA, Minoru et al.) 〒543-0014 大阪府大阪市天王寺区玉造元町2-32-1301 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: LITHIUM SECONDARY CELL</p> <p>(54)発明の名称 リチウム二次電池</p> <div data-bbox="511 1281 1104 1701"> </div> <p>(57) Abstract A lithium secondary cell comprising a positive electrode (10') capable of releasing and capturing lithium ions, a negative electrode (20') made of a material capable of being doped with lithium ions and being dedoped of lithium ions, metallic lithium, or a lithium alloy, and an electrolyte allowing migration of lithium ions, wherein at least either the positive electrode (10') or the negative electrode (20') is formed on a current collector (11') having an insulating resin layer (12') and a metal conductive layer (13') formed on the resin layer (12'), the thickness of the metal conductive layer (13') is 2.5 to 5 μm, and through holes (14') are preferably made through at least the metal conductive layer (13') in the direction of the thickness thereof.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

(57)要約

リチウムイオンを充放電可能な正極 (10') と、リチウムイオンをドーブおよび脱ドーブできる材料、リチウム金属、またはリチウム合金からなる負極 (20') と、リチウムイオンの移動を許容する電解質と、を含むリチウム二次電池において、正極 (10') および負極 (20') の少なくとも一方を、絶縁樹脂層 (12') の表面に金属導体層 (13') が形成された集電体 (11') 上に形成し、かつ、金属導体層 (13') の厚みを 2.5 ~ 5 μm とした。好ましくは、少なくとも金属導体層 (13') に、その厚み方向に貫通する貫通孔 (14') を複数形成する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明細書

リチウム二次電池

技術分野

本発明は、電子機器のメモリ保持電源や携帯用電子機器の駆動用電源として用いられるリチウム二次電池に関する。

背景技術

近年、リチウム塩を電解液とした一次電池は、高電圧（3～4 V）で高いエネルギー密度を有するという点で注目され、実用化されている。今後、パソコン、ワープロ、携帯電話などのポータブル化を促進させるために、高性能に二次化されたリチウム電池の開発が望まれている。

リチウム二次電池は、リチウムイオンを充放電可能な正極、リチウムイオンをドープおよび脱ドープできる材料、リチウム金属やその合金からなる負極、およびリチウムイオンの移動を許容する電解質（一般的には、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液）を有しており、正極や負極は、通常、集電体上に形成されている。

ところが、リチウム二次電池は、非常に高いエネルギー密度を有していることと、一般に電解液に有機溶媒を用いているために、電池の圧縮（たとえば重量物などによる電池の押し潰し）、釘刺し（たとえば梱包の際に誤って電池に釘を打ちつけた場合）、内部ショート、高温暴露、外部ショートといった過酷な条件において電池内部で急激な温度上昇を起こし、場合によっては発火・燃焼（熱暴走）してしまうといった問題がある。

この問題を解決しようとする試みとして、たとえば日本特開昭54-52157号公報や日本特開昭59-207230号公報などに記載された発明のように、正極と負極との間に多孔質セパレータを設ける方法がある。これらの発明は、セパレータを構成する材料の融点でそれが溶解し、その孔を塞ぐ性質を利用したものである。その結果、正極と負極との間のイオン流れが遮断され、電極間に電流

が流れなくなることにより温度の上昇が抑制されるのである。

しかしながら、多孔質セパレータを設けるリチウム二次電池では、そのセパレータが適正状態に維持されることを前提として熱暴走を防止できるに過ぎない。したがって、電池の圧縮によりセパレータが破れて正極と負極とが直接接触した場合や、釘刺し時にセパレータを貫通した釘を介して正極と負極とが短絡した場合などにおいては、熱暴走を適切に防止することができない。

このような事情を考慮して、たとえば日本特開平 9-120818 号公報や日本特開平 9-213338 号公報には、絶縁樹脂層の表面に金属導体層を形成した集電体上に、正極および負極の少なくとも一方の電極を形成する方法が開示されている。これらの発明では、金属導体層の厚みは、 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内に設定され、集電体における導体部分の厚み（断面積）が小さくなされている。

確かに、このような構成の集電体を採用すれば、電池の圧縮によりセパレータや集電体が破れ、あるいはセパレータに釘が貫通して正極と負極とが短絡したとしても、集電体における導体部分の断面積が小さいことから、短絡時に正極と負極との間に流れる電流量が低減される。これにより、短絡時の発熱量が低減されて、電池内部の温度上昇が抑制され、ひいては熱暴走が回避されることが期待できる。ところが、導体部分の厚みを小さくすれば集電体の電気抵抗が大きくなり、電池としての充放電容量は小さくなってしまったといった問題が生じかねない。

そこで、本発明は、上記した問題を解決できるリチウム二次電池を提供することを目的としている。

発明の開示

上記した課題を解決するために、本発明では、リチウムイオンを充放電可能な正極と、リチウムイオンをドーブおよび脱ドーブできる材料、リチウム金属、またはリチウム合金からなる負極と、リチウムイオンの移動を許容する電解質と、を含むリチウム二次電池であって、上記正極および負極の少なくとも一方は、絶縁樹脂層の表面に金属導体層が形成された集電体上に形成されており、かつ、上記金属導体層の厚みが $2.5 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、リチウム二次電池が提供される。

この構成のリチウム二次電池では、絶縁樹脂層の表面に金属導体層が形成された構成の集電体が採用され、集電体における導体部分（断面積）の厚みが小さくなされている。このため、電池が圧縮されて集電体が破れ、あるいは釘が刺さるなどして正極と負極とが短絡したとしても、正極と負極との間における短絡電流量は、それほど大きくはない。

そして、集電体が絶縁樹脂層を有することから、たとえば電池の圧縮によって集電体が剪断された場合には、剪断面において露出する絶縁樹脂が伸び、この絶縁樹脂によって剪断面において露出する金属導体層の一部が覆われる。これにより、剪断面において露出する導体部分の断面積が実質的に低減されと考えられる。また、集電体の厚み方向に釘が貫通する際には、釘の移動に伴って、絶縁樹脂層を構成する絶縁樹脂が釘と接触する部分において厚み方向に伸びる。これにより、釘とこの釘の貫通により形成された金属導体層の孔との間に絶縁樹脂が介在し、釘と金属導体層との間の接触面積が低減すると考えられる。このようなことから、本発明のリチウム二次電池では、電池の圧縮による集電体の剪断、あるいは釘が刺さるなどして正極と負極との間が短絡したとしても、このときの短絡電流が小さくなされと考えられる。

このように、本発明のリチウム二次電池は、電池の圧縮によるセパレータの破れ、あるいは釘刺しなどによる正極と負極との間の短絡電流が小さくなるように工夫されており、短絡電流による電極間における発熱量が低減されて電池内部の温度上昇が抑制される。これにより、リチウム二次電池の熱暴走（発火・燃焼）が適切に回避される。

以上に説明した効果に加えて、本発明では、金属導体層の厚みを $2.5 \mu\text{m}$ 以上とすることによって、金属導体層の電気抵抗が不当に大きくなってしまいうことを回避し、リチウム二次電池としての充放電容量を十分に確保することができるという利点をも有している。

ここで、金属導体層の厚みの上限を $5 \mu\text{m}$ としたのは、電池の大きさが規格化されていることから、金属導体層の厚みを余りに大きく設定すれば、絶縁樹脂層の厚みや集電体上に形成される電極の厚みを小さくせざるを得ないからである。

なお、金属導体層は、たとえばアルミニウム、ニッケル、あるいは銅などを材

料とした蒸着、スパッタ、あるいはメッキなどの手法によって形成されるが、その材料としてはアルミニウムが好適に採用される。

また、金属導体層には、その厚み方向に貫通する貫通孔を複数形成するのが好ましく、これら複数の貫通孔は、たとえば格子状に配列形成される。このような構成にすれば、たとえば電池の圧縮によって集電体が剪断したとしても、貫通孔の部分を含んで集電体が剪断された場合には、剪断面において露出する金属導体層の断面積が小さい。一方、集電体の厚み方向に釘刺しされたとしても、貫通孔を含んだ領域が貫通されることによって釘と金属導体層との間の接触面積が小さい。このように、集電体が剪断され、釘刺しされて正極と負極が短絡したとしても、金属導体層に貫通孔を形成することによって短絡電流が小さくできる。

絶縁樹脂層は、高い絶縁性を有する樹脂材料、たとえばポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、あるいはシリコンゴムなどによって形成される。なお、絶縁樹脂層の厚みは、たとえば3～30 μm の範囲に設定される。

ところで、リチウム二次電池は、リチウムメタル二次電池と、リチウムイオン二次電池とに大別することができるが、本発明の技術思想は、いずれの形態のリチウム二次電池にも適用可能である。

リチウムメタル二次電池においては、正極は、たとえばリチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極活物質、正極の導電性を補う機能を有する導電剤、および正極活物質と導電剤とを接着するための結着剤（バインダ）を含む混合物として構成される。

正極活物質は、たとえばポリアニリン、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリベンゼン、ポリピリジン、ポリチオフエン、ポリフラン、ポリピロール、ポリアントラセン、ポリナフタリン、およびこれらの誘導体などの高分子導電体、あるいは二酸化マンガ、五酸化バナジウム、三酸化モリブデン、三酸化クロム、酸化第二銅などの金属酸化物、二硫化モリブデン、二硫化チタン、二硫化鉄などの金属硫化物、およびフッ化炭素などの無機導電体が挙げられる。

導電剤としては、たとえばアセチレンブラック、グラファイト、カーボンなどが挙げられ、結着剤としては、たとえばテフロン樹脂、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体などが挙げられる。

リチウムメタル二次電池における負極としては、たとえばリチウム金属およびその合金を負極活物質とするものが挙げられ、これらの負極活物質は箔状または板状の形態で負極を構成する。

リチウム合金としては、たとえばアルミニウム、マグネシウム、インジウム、水銀、亜鉛、カドミウム、鉛、ビスマス、スズ、アンチモンなどの金属から選ばれる少なくとも1種の金属とリチウムとの合金が挙げられる。具体的には、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-スズ合金、リチウム-鉛合金などが挙げられる。

電解質としては、当該分野で一般に使用されているもの、たとえばリチウム塩などを使用することができる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、あるいは LiBr などの無機塩や、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、あるいは CF_3COOLi などの有機塩が挙げられる。これらのリチウム塩は、単独でも、複数種を組み合わせ使用してもよい。

そして、電解質を電解液の形態とする場合には、電解質を有機溶媒に溶解させて使用する。有機溶媒としては、当該分野で一般に使用されている公知の溶媒（高誘電率溶媒や低粘度溶媒）を挙げることができる。

高誘電率溶媒としては、たとえばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）などのような炭素数3～5の環状カーボネートが挙げられる。

低粘度溶媒としては、たとえば炭素数3～9の鎖状カーボネート、鎖状エーテル、エステル、および芳香族炭化水素などが挙げられる。

炭素数3～9の鎖状カーボネートとしては、たとえばジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルエチルカーボネート（MEC）などが挙げられ、鎖状エーテルとしては、たとえば1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、1,2-ジブトキシエタン（DBE）などが挙げられ、エステルとしては、たとえばテトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）などの環状エーテル、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピ

レン酸メチルなどが挙げられ、芳香族炭水素としては、たとえばベンゼン（Bz）、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

高誘電率溶媒と低粘度溶媒とは、それぞれ単独で使用しても、複数の溶媒を組み合わせても使用してもよいが、低粘度溶媒を使用する場合には、低粘度溶媒の低い充放電効率を補うために高誘電率溶媒と組み合わせて使用するのが好ましい、

高誘電率溶媒と低粘度溶媒との組み合わせとしては、たとえばEC-DMC、EC-DEC、PC-DMC、PC-DEC、PC-MECなどの2成分溶媒系、EC-DMC-Bz、EC-DEC-Bz、PC-DMC-Bz、PC-DEC-Bz、EC-PC-DMC、EC-PC-DECなどの3成分溶媒系、EC-PC-DMC-Bz、EC-PC-DEC-Bzなどの4成分溶媒系などが挙げられる。なお、高誘電率溶媒と低粘度溶媒との割合は、たとえば1:4～2:1（容量比）とされ、好ましくは1:2～1:1とされる。

電解質は、固体電解質の形態であってもよい。固体電解質としては、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、エトキシジエチルグリコールアクリレートとトリメチロールプロパントリアクリレートからなる重合性モノマーの光硬化物、ポリホスファゼンなどが挙げられる。

一方、リチウム二次電池を、リチウムイオン二次電池として構成する場合には、正極は、たとえば正極活物質、導電剤、および結着剤の混合物として構成される、

この場合の正極活物質としては、たとえば一般式 $Li_p(MO_2)_q$ 。（ただし、Mはコバルト、ニッケル、およびマンガンの少なくとも1種の金属を示し、p、qは、原子価を満足する整数）で表されるリチウム複合金属酸化物や、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMn_3O_8$ などのリチウムを含有する層間化合物が挙げられる。

なお、導電剤および結着剤としては、リチウムメタル二次電池の正極に使用されていたものと同様なものを使用することができる。

リチウムイオン二次電池の負極は、たとえば負極活物質、導電剤、および結着剤からなる混合物として構成される。

この場合の負極活物質としては、炭素材料が好適に使用される。この炭素材料としては、グラファイト、共役系樹脂（たとえばフェノール樹脂、アクリル樹脂、

ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂など）、縮合多環炭化水素化合物（たとえばナフタレン、フェナントレン、アントラセンなど）、フラン樹脂（たとえばフリフリルアルコール、フリラルのホモポリマー、およびそれらのコポリマーなど）、あるいは石油ピッチの酸素架橋物などの有機材料を、焼成・炭素化して得られたものが挙げられる。これらの炭素材料は、単独でも、複数種を混合して使用してもよく、とくにグラファイトが好適に使用される。

なお、導電剤および結着剤としては、リチウム金属二次電池の正極に使用されていたものと同様なものを使用することができる。

また、リチウム金属二次電池およびリチウムイオン二次電池のいずれの形態においても、電解質を保持し、正極と負極の短絡を防止するために、正極と負極の間にセパレータを設けてもよい。セパレータの材質は、電解質に溶かされず、加工が容易な絶縁物であれば特に限定されず、たとえば多孔質ポリプロピレン、多孔質ポリエチレンなどが挙げられる。

さらに、リチウム二次電池の形態としては、円筒状、角形、コイン型（ボタン型）、シート型のいずれをも採用することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明を適用できる代表的な一例であるコイン型リチウム二次電池の構造を示す断面図である。

図2は、図1のリチウム二次電池において採用された集電体の構成を説明するための要部拡大断面図である。

図3は、本発明を適用できる代表的な他の例である円筒型リチウム二次電池の構造を示す半断面図である。

図4は、図3の円筒型リチウム二次電池を構成するのに用いられる積層体（セパレーター－正極体－セパレーター－負極体）の構成を説明するための要部拡大断面図である。

図5は、図3の筒型リチウム二次電池において採用されていた積層体を例として、正極集電体の作用を説明するための図である。

図6は、図3の筒型リチウム二次電池において採用されていた積層体を例とし

て、正極集電体の作用を説明するための図である。

図 7 は、集電体の金属導体層の厚みと負荷を 2 C としたときの電池の放電容量との関係、および金属導体層の厚みと集電体の電気抵抗値との関係を表すグラフである。

図 8 は、丸棒で電池を圧縮している状態を表す図である。

図 9 は、電池を釘刺した状態を表す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な 2 つの形態を図 1 ないし図 6 を参照して説明する。なお、図 1 および図 2 は、コイン型リチウム二次電池についての図であり、図 3 および図 4 は、筒型リチウム二次電池についての図である。また、図 5 および図 6 は、筒型リチウム二次電池において採用されていた積層体を例にして、正極集電体の作用を説明するための図である。

図 1 に示したコイン型リチウム二次電池 X は、正極体 1、負極体 2、および正極体 1 と負極体 2 との間に介在させられた、たとえばポリプロピレン製多孔質フィルムからなるセパレータ 3 を備えている。

正極体 1 は、たとえば LiCoO_2 （コバルト酸リチウム）を活物質とする正極 10 が正極集電体 11 上に形成された構成とされている。

正極集電体 11 は、図 2 に示したように絶縁樹脂層 12 の両面に、互いに導通するようにして金属導体層 13 がそれぞれ形成された構成とされている。金属導体層 13 には、複数の貫通孔 14 が形成されており、これらの貫通孔 14 は、たとえば格子状に配列形成される。なお、絶縁樹脂層 12 は、たとえばポリイミド樹脂によって厚みが 3 ~ 30 μm に形成され、金属導体層 13 は、たとえばアルミニウムによって厚みが 2.5 ~ 5 μm に形成される。そして、このように構成された正極集電体 11 は、たとえばステンレス鋼製の正極缶 5 の内面に固着されている。

負極体 2 は、たとえばリチウム箔を活物質とする負極 20 が負極集電体 21 上に形成された構成とされている。この負極集電体 21 は、たとえばステンレス鋼製の負極缶 7 の内面に固着されている。

そして、正極缶 5 と負極缶 7 との間に形成される空間内には、たとえば LiPF_6 （六フッ化リン酸リチウム）をエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）との混合有機溶媒に溶かして調製された非水電解液が充填されている。そして、正極缶 5 と負極缶 7 との間を、たとえばポリプロピレン製のパッキング 8 で封止して、電池を完成している。

一方、図 3 に示した円筒型リチウム二次電池 X' は、図 4 に示したようなセパレータ 3' - 正極体 1' - セパレータ 3' - 負極体 2' の順で積層されるとともに、全体として帯状に長いものとされた積層体 9' を有している。そして、この積層体 9' は、図 3 に示したようにセンタピン 9・0' を中心として巻回された状態で、たとえばステンレス鋼製の円筒状負極缶 7' 内に収納されて、円筒型リチウム二次電池 X' が大略構成されている。

正極体 1' は、図 4 に示したようにコイン型リチウム二次電池 X において採用されていた正極集電体 1 1（図 2 参照）と同様な構成とされた正極集電体 1 1' の両面に、 LiCoO_2 （コバルト酸リチウム）を活性物質とする正極 1 0' が形成された構成とされている。

負極体 2' は、たとえば負極集電体 2 1' としての銅箔を、リチウム箔からなる負極 2 0' で両面から挟んだ構成とされている。

なお、セパレータ 3' としては、たとえばコイン型リチウム二次電池 X のセパレータ 3（図 1 参照）と同様に、ポリプロピレン製多孔質フィルムからなるものを採用することができる。

また、図 3 に示したように、負極体 2' は、負極リードタブ 2 5' を備えており、この負極リードタブ 2 5' は下部絶縁板 2 6' を越えて延びて負極缶 7' の内底面に接触している。一方、正極体 1' は、正極リードタブ 1 5' に導通しており、この正極リードタブ 1 5' は上部絶縁板 1 6' を貫通して延びて、正極リードピン 1 7' を介して正極蓋 5' に導通している。

正極蓋 5' と負極缶 7' との間に形成される空間内には、たとえば LiPF_6 （六フッ化リン酸リチウム）をエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）との混合有機溶媒に溶かして調製された非水電解液が充填されている。そして、正極蓋 5' と負極缶 7' との間を、たとえばポリプロピレン製

のパッキング 8' で封止して、電池を完成している。

以上に説明した形態のコイン型リチウム二次電池 X および筒型リチウム二次電池 X' においては、いずれも図 2 あるいは図 4 を参照して説明した正極集電体 1 1, 1 1' を採用しているところに特徴がある。このような構成の正極集電体 1 1, 1 1' の採用したリチウム二次電池 X, X' では、当該電池 X, X' が圧縮されて正極集電体 1 1, 1 1' が破れ、あるいは釘が刺さるなどして正極体 1, 1' と負極体 2, 2' とが短絡したとしても、正極体 1, 1' と負極体 2, 2' との間における短絡電流量が少なく、熱暴走が適切に回避される。

これは、第 1 に、正極集電体 1 1, 1 1' における金属導体層 1 3, 1 3' (導体部分) の厚み (断面積) が小さく小さくされており、第 2 に、金属導体層 1 3, 1 3' に複数の貫通孔 1 4, 1 4' が形成されており、第 3 に、正極集電体 1 1, 1 1' が絶縁樹脂層 1 2 を有するためであると考えられる。

これらの理由を、図 3 に示した筒型リチウム二次電池 X' の積層体 9' を例にとって具体的に説明するなら、次の通りであると考えられる。

第 1 に、正極集電体 1 1' の導体部分の断面積が小さく小さくしていれば、図 5 に示したようにリチウム二次電池 X' が圧縮されて正極集電体 1 1' が破れたときに、正極体 1' と負極体 2' とが直接接触して短絡したとしても、正極体 1' と負極体 2' との間における導通面積も小さくなる。これにより、正極体 1' と負極体 2' との間に流れる電流はさほど大きくはならないと考えられる。

一方、図 6 に示したように、積層体 9' に釘 K が刺さって正極体 1' と負極体 2' とが導体である釘 K を介して短絡したとしても、導体部分の厚みが小さければ、釘 K と正極体 1' の導体部分との接触面積は小さく、正極体 1' と負極体 2' との間における短絡電流量もさほど大きくはならないと考えられる。

第 2 に、金属導体層 1 3' に、その厚み方向に貫通する複数の貫通孔 1 4' が形成されていれば、図 5 に示したようにリチウム二次電池 X' が圧縮されて正極集電体 1 1' が剪断したとしても、貫通孔 1 4' の部分を含んで正極集電体 1 1' が剪断された場合には、剪断面において露出する金属導体層 1 3' の断面積が、貫通孔 1 4' が形成されていない場合と比較して小さくなる。一方、図 6 に示したように、正極集電体 1 1' の厚み方向に釘 K が刺されたとしても、貫通孔

1 4' を含んだ領域が釘刺しされた場合には、釘Kと金属導体層 1 3' との間の接触面積が低減される。このような理由からも、正極集電体 1 1' が剪断され、釘刺しされて正極体 1' と負極体 2' とが短絡したとしても、金属導体層 1 3' に貫通孔 1 4' を形成することによって短絡電流が小さくなる。

第3に、正極集電体 1 1' が絶縁樹脂層 1 2 を有する構成とされていれば、たとえば電池 X' の圧縮によって正極集電体 1 1' が剪断された場合には、剪断面において露出する絶縁樹脂が伸び、この絶縁樹脂によって剪断面において露出する金属導体層 1 3' の一部が覆われると考えられる。一方、正極集電体 1 1' の厚み方向に釘Kが貫通する際には、釘Kの移動に伴って、絶縁樹脂層 1 2 を構成する絶縁樹脂が釘Kと接触する部分において厚み方向に伸びる。これにより、釘Kとこの釘Kの貫通により形成された金属導体層 1 3' の孔との間に絶縁樹脂が介在し、釘Kと金属導体層 1 3' との間の接触面積が低減すると考えられる。このようなことから、本発明のリチウム二次電池 X' では、電池の圧縮による正極集電体 1 1' の剪断や、釘Kが刺さって正極体 1' と負極体 2' との間が短絡したとしても、このときの短絡電流が小さくなされると考えられる。

以上に説明した効果に加えて、本発明のリチウム二次電池 X, X' では、正極集電体 1 1, 1 1' の金属導体層 1 3, 1 3' の厚みを $2.5 \mu\text{m}$ 以上とすることによって、金属導体層 1 3, 1 3' の電気抵抗が不当に大きくなってしまふことを回避し、充放電容量を十分に確保することができるといった利点を有している。

また、金属導体層 1 3, 1 3' の厚みの上限が $5 \mu\text{m}$ とされていることから、たとえ電池の大きさが規格化されていても、正極集電体 1 1, 1 1' の絶縁樹脂層 1 2, 1 2' の厚みや、正極集電体 1 1, 1 1' 上に形成される正極 1 0, 1 0' の厚みが不当に小さくなってしまふこともない。

次に、本発明の実施例を比較例とともに説明し、本発明のリチウム二次電池の利点をより明らかにする。

【実施例1】

本実施例においては、セパレータ、正極体、セパレータ、負極体を順次積層して図4に示したのと同様な構成の積層体を形成し、この積層体を電解液とともに

円筒状負極缶内に収容して正極蓋で封止して図3示す構成を有する単3サイズの円筒型リチウム二次電池を作成した。このリチウム二次電池について、放電容量を測定するとともに、圧縮試験および釘刺し試験を行い、また正極体を構成する正極集電体についてその抵抗値を測定した。その結果を表1、表2および図7に示した。

(正極体)

正極体は、正極集電体の両面に、正極を形成した構成とした。

正極集電体は、絶縁樹脂層としての厚さ $20\mu\text{m}$ のポリイミド樹脂の両面に、互いに導通するようにして厚さ $3\mu\text{m}$ となるようにして金属導体層としてのアルミニウム膜を蒸着して形成した。ただし、貫通孔は形成しなかった。

正極は、正極活物質として LiCoO_2 (コバルト酸リチウム) $90\text{wt}\%$ 、導電剤としてアセチレンブラック $2.5\text{wt}\%$ およびグラファイト $2.5\text{wt}\%$ 、結着剤 (バインダー) としてポリフッ化ビニリデン樹脂 (PVDF) $5\text{wt}\%$ を均一に混合したものを、正極集電体の両面に塗布・圧延して形成した。

(負極体)

負極体は、負極集電体としての銅箔を、負極活物質としてのリチウム箔 (厚さ $100\mu\text{m}$) で両面から挟んだ構成とした。

(セパレータ)

セパレータとしては、厚さ $25\mu\text{m}$ のポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた。

(電解液)

電解液としては、 LiPF_6 (六フルオロリン酸リチウム) をエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) の $1:2$ 混合溶媒に1モルの割合で溶解したものをを用いた。

(放電容量の測定)

電圧値が 4.2V となるまでリチウム電池を満充電した後に、放電電流密度を $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ として、一定負荷の下でリチウム電池を放電させ、電池の電圧値が 3.0V となったときの容量を放電容量とした。なお、放電容量は、負荷が 0.2C (1C は、 0.8mA に相当)、 0.5C 、 1.0C 、および 2.0

Cの場合についてそれぞれ測定した。

(抵抗値の測定)

正極集電体の端部と、この端部から2.7 cmの部位との間の抵抗値を測定し、これを正極集電体の抵抗値として評価した。

(圧縮試験)

以上の構成のリチウム電池を、電圧値が4.2 Vとなるまで満充電した後に、図8に示したように直径7.9 mmの丸棒で電池の中央部を電池直径の65%まで圧縮し、電池の発火の有無を調べるとともに、電池温度を測定した。なお、圧縮速度は、1.0 mm/秒とした。

(釘刺し試験)

電圧値が4.2 Vとなるまでリチウム電池を満充電した後に、図9に示したように直径2.5 mmの釘で電池の中央部を貫通し、電池の発火の有無を調べるとともに、電池温度を測定した。なお、釘刺し速度は、1.0 mm/秒とした。

【実施例2】

本実施例においては、正極集電体における金属導体層の厚みを5 μ mとした以外は実施例1と同様とした。その結果を表1、表2および図7に示した。

【比較例1】

本比較例においては、正極集電体における金属導体層の厚みを1 μ mとした以外は実施例1と同様とした。その結果を表1、表2および図7に示した。

【比較例2】

本比較例においては、正極集電体として20 μ mのアルミニウム箔を使用した以外は実施例1と同様とした。その結果を表1、表2および図7に示した。

【参考例】

本参考例においては、正極集電体として厚さ100 μ mのアルミニウム箔に直径が2.5 mmの複数の貫通孔が格子状に配列形成された、いわゆるA1エキスパンドを使用した以外は実施例1と同様とし、正極集電体の抵抗値、および負荷が2 Cのときの電池の放電容量をそれぞれ測定した。その結果を表1に示すとともに、図7において、放電容量については一点鎖線で、抵抗値については二点鎖線でそれぞれ示した。

【実施例 3 ～ 8、比較例 3 ～ 5】

金属導体層の厚みの異なる種々の正極集電体を形成し、27℃点での電気抵抗値をそれぞれ測定するとともに、各々の正極集電体について実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池をそれぞれ形成して負荷が 2 C のときの放電容量を測定した。

なお、実施例 3 における金属導体層の厚みは $2\ \mu\text{m}$ 、実施例 4 は $2.1\ \mu\text{m}$ 、実施例 5 は $2.5\ \mu\text{m}$ 、実施例 6 は $3.5\ \mu\text{m}$ 、実施例 7 は $4\ \mu\text{m}$ 、実施例 8 は $4.5\ \mu\text{m}$ 、比較例 3 は $1.3\ \mu\text{m}$ 、比較例 4 は $1.5\ \mu\text{m}$ 、比較例 5 は $1.8\ \mu\text{m}$ とした。

これらの実施例および比較例についての抵抗値および放電容量の測定結果を、実施例 1、実施例 2、比較例 1、および比較例 2 とともに図 7 に示したようにグラフにプロットした。なお、放電容量については黒塗り菱形で、抵抗値については白抜き菱形でそれぞれ示した。

表 1

	正極集電体の構成	放電容量 [m A h]				抵抗値 [Ω]
		0. 2C	0. 5C	1. 0C	2. 0C	
実施例 1	Al/PI/Al(3 μ m)	830	828	803	693	0. 0280
実施例 2	Al/PI/Al(5 μ m)	830	827	805	695	0. 0150
比較例 1	Al/PI/Al(1 μ m)	825	820	780	20	0. 099
比較例 2	Al箔 (20 μ m)	830	824	805	697	0. 0116
参考例	Alエキスパンド(100 μ m)	—	—	—	698	0. 0285

注： PIは、ポリイミド樹脂を表している。

放電容量は、満充電の状態（電圧値が4. 2 V）から放電させ、電圧値が3. 0 Vとなったときの容量である。

抵抗値は、正極集電体の端部と、この端部からの距離が2. 7 cmの点との間において測定した。

表 2

	正極集電体構成	試験方法および結果			
		圧縮		釘刺し	
		発火	温度 [°C]	発火	温度 [°C]
実施例 1	Al/PI/Al (3 μ m)	無し	42	無し	55
実施例 2	Al/PI/Al (5 μ m)	無し	45	無し	57
比較例 1	Al/PI/Al (1 μ m)	無し	35	無し	52
比較例 2	Al箔 (20 μ m)	有り	500以上	有り	500以上

注： PIは、ポリイミド樹脂を表している。

表1から明らかなように、比較例1の電池は、負荷が2Cのときの放電容量が小さく、正極集電体の抵抗値も大きく、実用的ではない。一方、実施例1および2の電池は、負荷が2Cのときの放電容量が、参考例として示した厚みが100 μ mのAlエキスパンドと同じ程度であり、しかも実施例1および2において採用されていた正極集電体の抵抗値は参考例のAlエキスパンドと同じ程度である、すなわち、実施例1および2の電池は、正極集電体として実用に耐え得るAlエキスパンドを採用した電池と同程度の性能を有しており、十分に実用に耐え得る、

また、表2から明らかなように、Al箔で形成された正極集電体を備えた比較例2の電池は、圧縮試験および釘刺し試験の双方において発火し、電池温度も500°C以上となっている。これに対して、実施例1および2の電池は、各試験において発火することなく、また電池温度も40~60°Cの範囲となっている。し

たがって、実施例 1 および 2 の電池は、圧縮による電池内部（セパレータや正極集電体）の剪断や、釘刺しによってセパレータが適正状態に維持されず、正極と負極とが短絡した場合であっても、安全性が十分に確保される。

さらに、図 7 から明らかなように、正極集電体における金属導体層の厚みを $2.5 \mu\text{m}$ 以上とした電池（実施例 1 ～ 8）において、電池の放電容量および正極集電体の抵抗値が参考例の A 1 エキスパンドと同程度もしくはそれよりも良好な結果となっており、十分に実用に耐え得ると考えられる。

以上に説明したように、本発明では、圧縮による電池内部（セパレータや正極集電体）の剪断や、釘刺しなどによって正極と負極とが短絡した場合であっても、熱暴走を適切に抑制して安全性を十分に確保することができ、しかも高い放電容量が確保されたリチウム二次電池が提供される。

請求の範囲

1. リチウムイオンを充放電可能な正極と、リチウムイオンをドーブおよび脱ドーブできる材料、リチウム金属、またはリチウム合金からなる負極と、リチウムイオンの移動を許容する電解質と、を含むリチウム二次電池であって、

上記正極および負極の少なくとも一方は、絶縁樹脂層の表面に金属導体層が形成された集電体上に形成されており、かつ、

上記金属導体層の厚みが2.5～5 μ mであることを特徴とする、リチウム二次電池。

2. 上記集電体は、少なくとも上記金属導体層に、その厚み方向に貫通する貫通孔が複数形成されている、請求項1に記載のリチウム二次電池。

3. 上記絶縁樹脂層の厚みは、3～30 μ mである、請求項1に記載のリチウム二次電池。

4. 上記金属導体層は、アルミニウムである、請求項1に記載のリチウム二次電池。

5. 上記絶縁樹脂層は、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、あるいはシリコンゴムである、請求項1に記載のリチウム二次電池。

6. リチウムイオンを充放電可能な正極と、リチウムイオンをドーブおよび脱ドーブできる材料、リチウム金属、またはリチウム合金からなる負極と、リチウムイオンの移動を許容する電解質と、を含むリチウム二次電池であって、

少なくとも上記正極は、絶縁樹脂層の表面にアルミニウムの金属導体層が形成された集電体上に形成されており、かつ、

上記金属導体層の厚みが2.5～5 μ mであるとともに、上記絶縁樹脂層の厚みが3～30 μ mであることを特徴とする、リチウム二次電池。

7. 上記集電体は、少なくとも上記金属導体層に、その厚み方向に貫通する貫通孔が複数形成されている、請求項6に記載のリチウム二次電池。

図 1

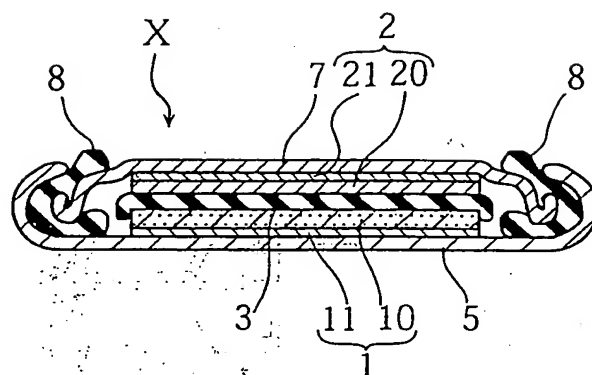


図 2

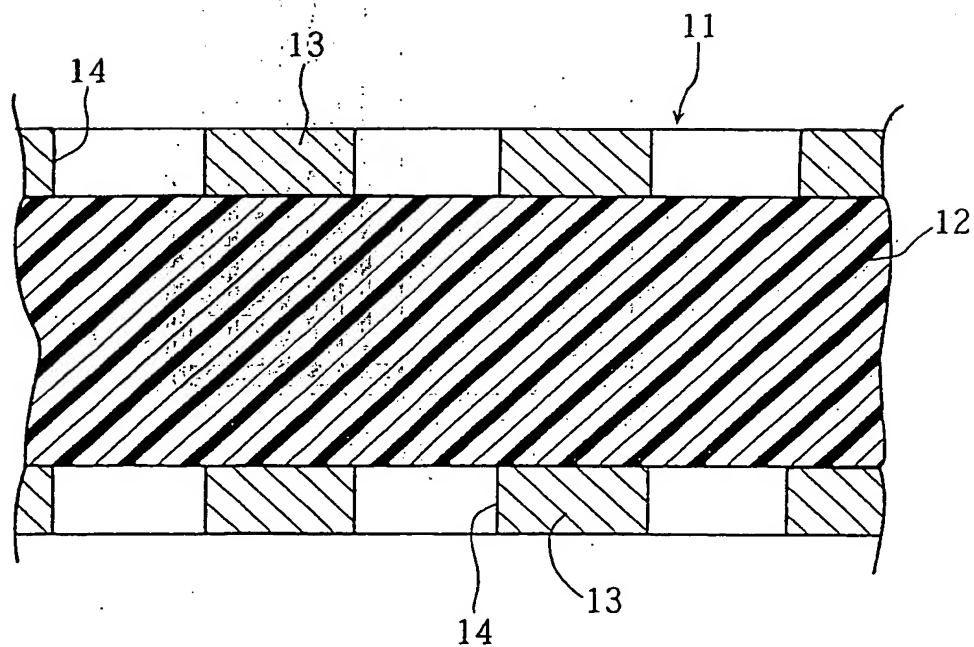


図 4

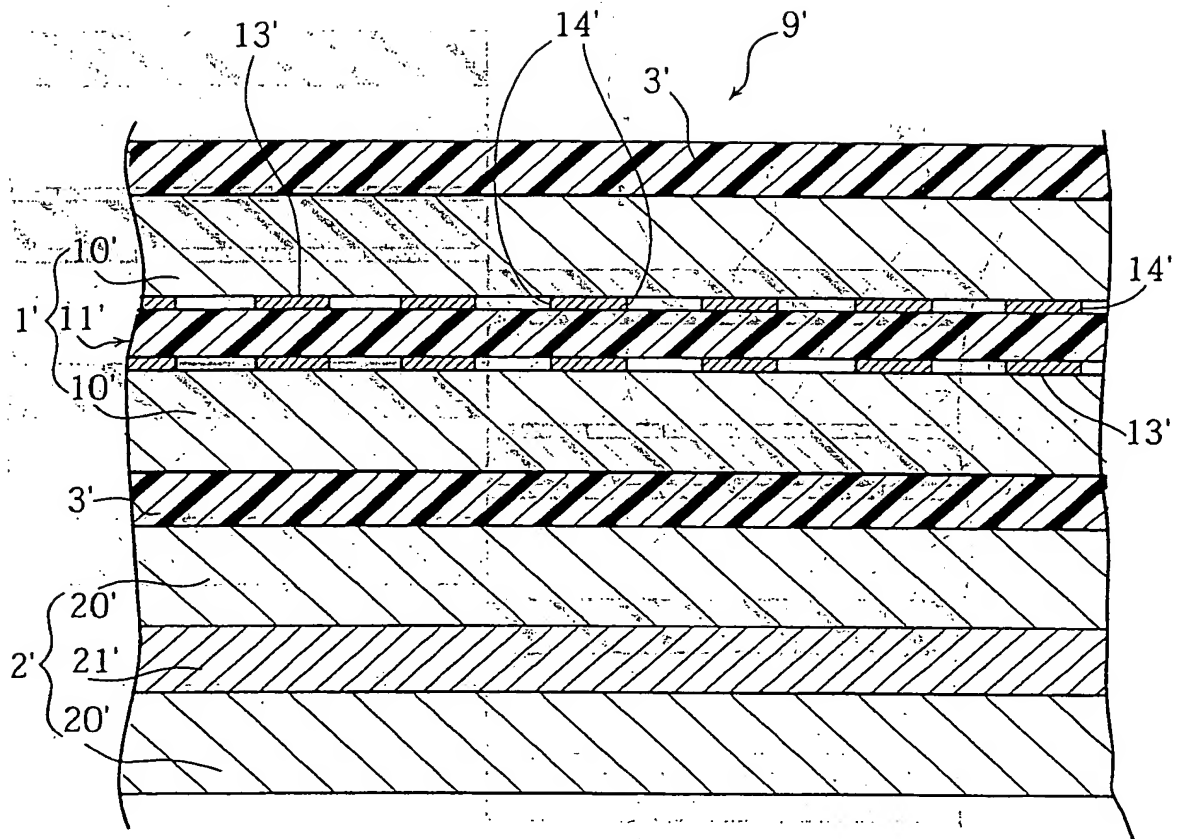


図 5

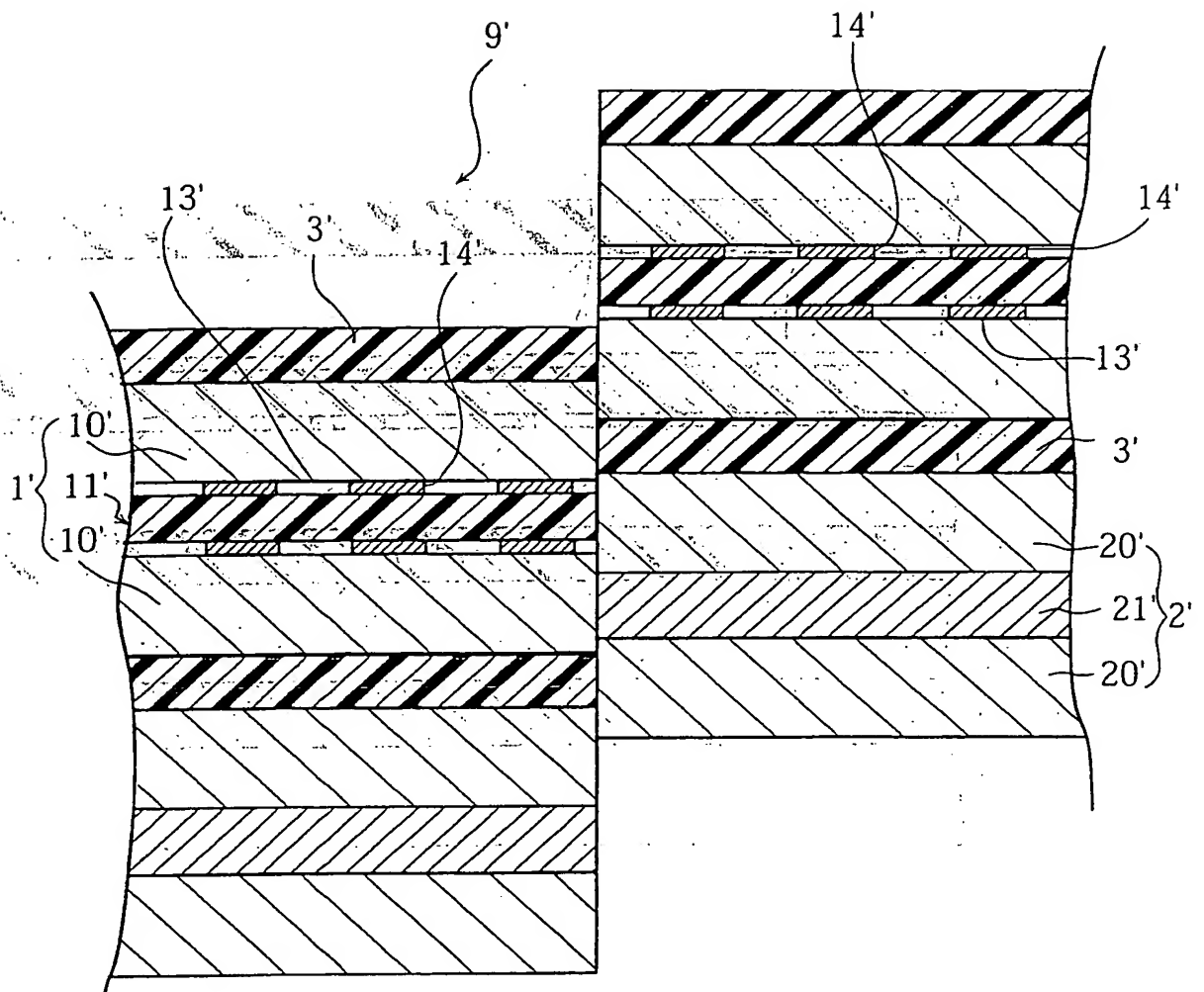
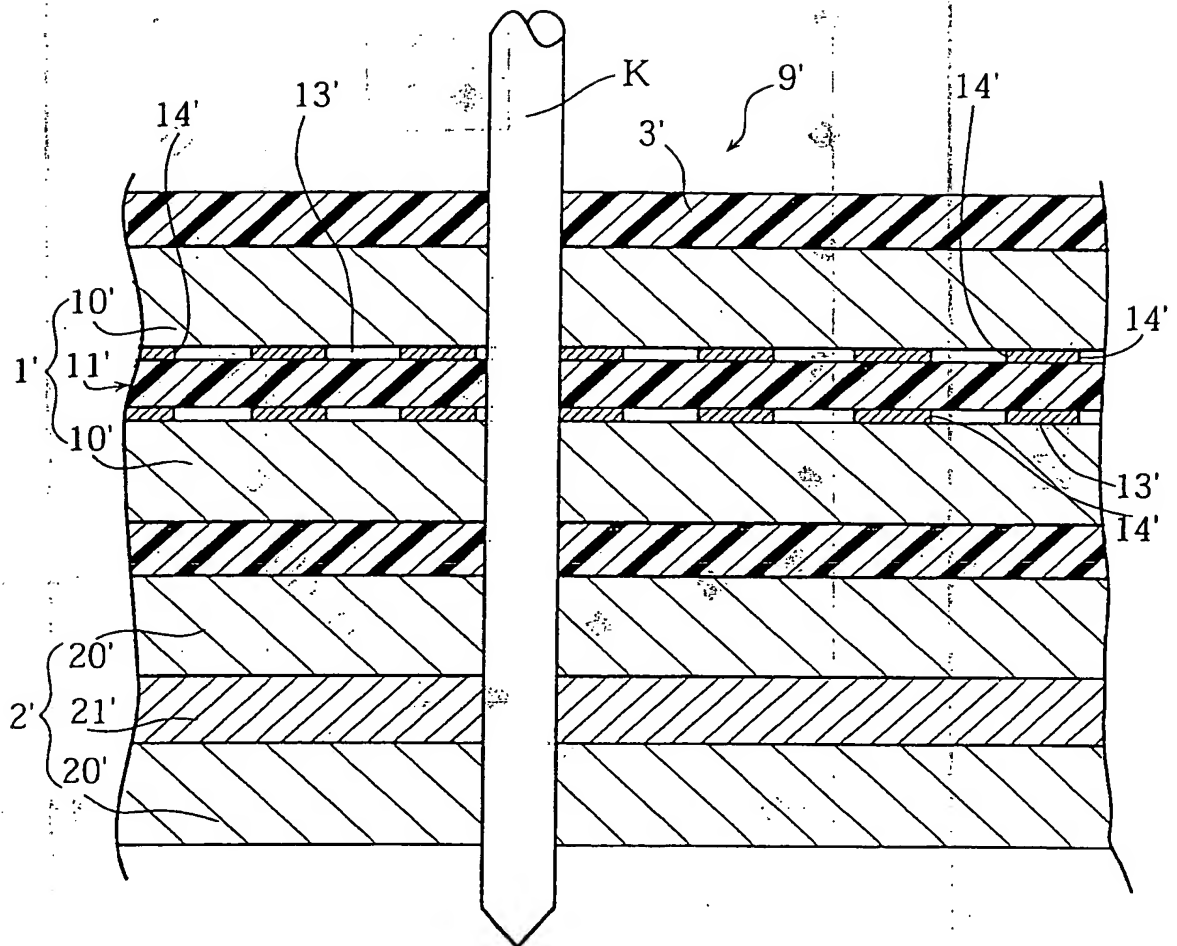


図 6



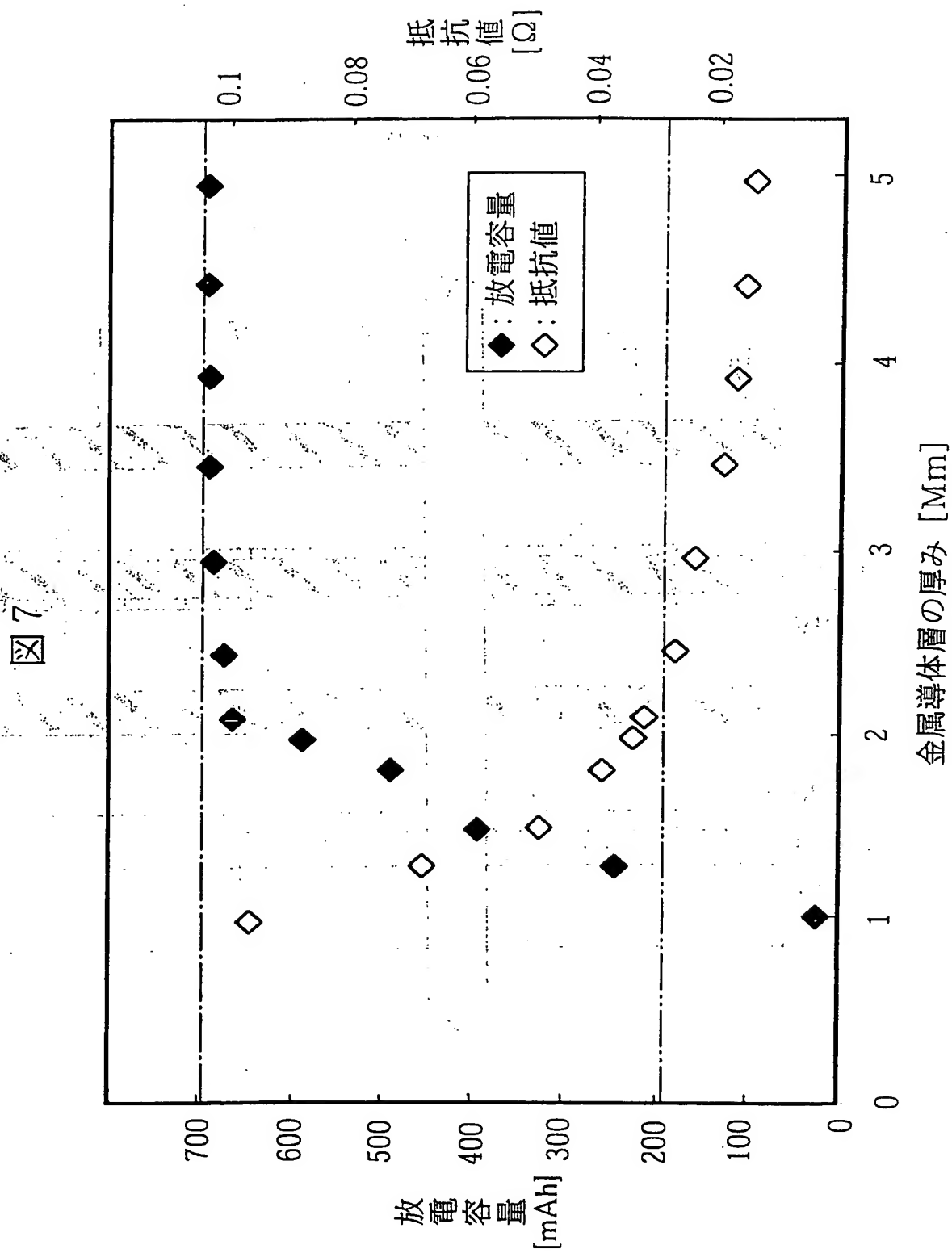


図 8

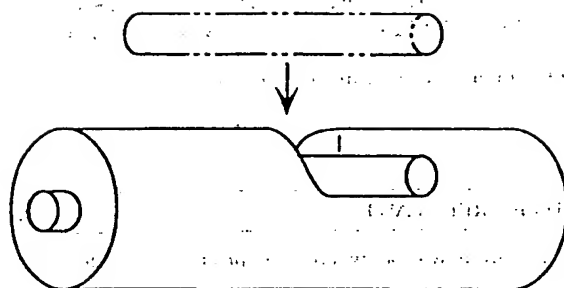
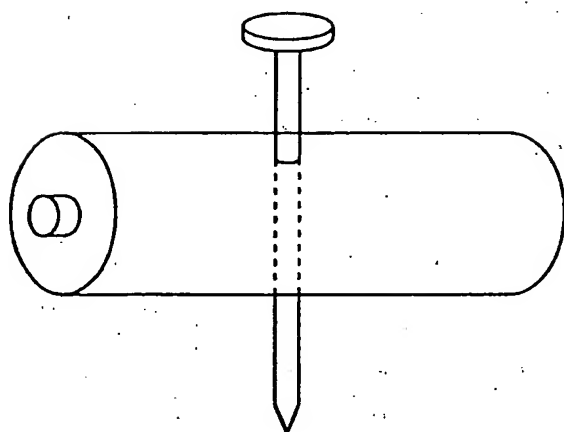


図 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ H01M4/66, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ H01M4/66, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-63730, A (Teijin Ltd.), 5 March, 1990 (05. 03. 90), Page 1, lower right column, lines 10 to 12 ; page 2, lower left column, lines 1 to 19, lower right column, lines 6 to 16 (Family: none)	1, 5
X	JP, 9-120842, A (Sony Corp.), 6 May, 1997 (06. 05. 97), Page 2, column 1, lines 2 to 18, column 2, lines 39 to 48, 50 to page 3, column 4; line 9 ; page 4, column 5, line 31 to column 6, line 5 (Family: none)	1, 3-6
X	JP, 9-213338, A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 15 August, 1997 (15. 08. 97), Page 2, column 2, lines 19 to 26 ; page 3, column 3, lines 4 to 24, 34 to page 4, column 5, line 28 (Family: none)	1, 3-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 April, 1999 (23. 04. 99)

Date of mailing of the international search report
11 May, 1999 (11. 05. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00125

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-259891, A (Sony Corp.), 3 October, 1997 (03. 10. 97), Page 2, column 1, lines 2 to 15 ; page 3, column 4, lines 35 to 40 (Family: none)	1, 3-6
X	JP, 9-283149, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 31 October, 1997 (31. 10. 97), Page 2, column 1, lines 2 to 33, column 2, lines 25 to 29 ; page 3, column 3, line 40 to column 4, line 44 (Family: none)	1, 3-6
EA	JP, 11-67221, A (Fujitsu Ltd.), 9 March, 1999 (09. 03. 99), Page 1, column 2, line 48 to page 3, column 4, line 12	1-7

BEST AVAILABLE COPY

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ H01M4/66 H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ H01M4/66 H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 2-63730, A (帝人株式会社), 5, 3月, 1990 (05.03.90), 第1頁、右下欄、第10-12行、及び、 第2頁、左下欄、第1-19行、及び、右下欄、第6-16行 (ファミリーなし)	1, 5
X	J P, 9-120842, A (ソニー株式会社), 6, 5月, 19 97 (06.05.97), 第2頁、第1欄、第2-18行、及 び、第2欄、第39-48行、及び、第50行-第3頁、第4欄、 第9行、及び、第4頁、第5欄、第31行-第6欄、第5行 (ファミリーなし)	1, 3-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.04.99

国際調査報告の発送日

11.05.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 2643

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P. 9-213338, A (新神戸電機株式会社), 15, 8 月, 1997 (15. 08. 97), 第2頁、第2欄、第19-2 6行、及び、第3頁、第3欄、第4-24行、及び、第34行-第 4頁、第5欄、第28行 (ファミリーなし)	1, 3-6
X	J P. 9-259891, A (ソニー株式会社), 3, 10月, 1 997 (03. 10. 97), 第2頁、第1欄、第2-15行、及 び、第3頁、第4欄、第35-40行 (ファミリーなし)	1, 3-6
X	J P. 9-283149, A (日本電池株式会社), 31, 10 月, 1997 (31. 10. 97), 第2頁、第1欄、第2-33 行、及び、第2欄、第25-29行、及び、第3頁、第3欄、第4 0行-第4欄、第44行 (ファミリーなし)	1, 3-6
E A	J P. 11-67221, A (富士通株式会社), 9, 3月, 19 99 (09. 03. 99), 第1頁、第2欄、第48行-第3頁、 第4欄、第12頁	1-7